

Nd₂CuO₄構造を有するホールドーピング型銅酸化物超伝導体の創製

著者	松 智寿
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4786号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61602

氏名	たかまつ ともひさ
授与学位	高松 智寿 博士(工学)
学位授与年月日	平成25年 3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)応用物理学専攻
学位論文題目	Nd ₂ CuO ₄ 構造を有するホールドーピング型銅酸化物超伝導体の創製
指導教員	東北大学教授 小池 洋二
論文審査委員	主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 藤原 巧 東北大学教授 宮崎 譲 東北大学准教授 加藤 雅恒

論文内容要旨

第1章 序論

銅酸化物超伝導体の母物質である Ln_2CuO_4 (Ln : ランタノイド) は, 結晶構造が比較的単純であるため, 超伝導発現機構の解明を目指して多くの研究が行われてきた. この Ln_2CuO_4 は主に2種類の結晶構造をとることが知られている. ひとつは図1(a)に示す K_2NiF_4 構造(通称 T 構造)で, もうひとつは図1(b)に示す Nd_2CuO_4 構造(通称 T' 構造)である. いずれも Ln_2O_2 層と超伝導を担う CuO_2 面からなる. また, どちらも陽イオンの作る骨格は同じで酸素の配置が異なる. その結果, Cu をとりまく O の数に違いが生じ, T 構造では八面体六配位, T' 構造では平面四配位となっている. 通常の固相反応法では, イオン半径の大きな $Ln=La$ のときは T 構造, 小さな $Ln=Pr-Gd$ のときは T' 構造をとる. しかし, 約 300°C の低温で合成すると, $Ln=La$ でも T' 構造をとる. また, この Ln_2CuO_4 は反強磁性絶縁体であるが, 約 27 年前の高温超伝導の発見以来, T 構造の Ln_2CuO_4 はホールドーピングにより, T' 構造の Ln_2CuO_4 は電子ドーピングにより超伝導が発現すると信じられてきた. しかし, 近年, T' 構造の Ln_2CuO_4 は反強磁性絶縁体ではなく, 合成時に混入する Cu 直上(下)の過剰酸素を完全に除去すると電子ドーピングなしでも超伝導(ノンドープ型超伝導)を示すことが報告された. しかしながら, 他のグループによる追試がないためにその真偽については未だ決着がついていない. さらには, ホールドーピングによる超伝導発現の有無についても大きな関心が寄せられている. しかし, ホールをドーピングした T' 構造の Ln_2CuO_4 は, 通常の固相反応法で試料を合成すると, ホールドーピングにより CuO_2 面がより小さくなるため, Ln_2O_2 層とのサイズミスマッチが大きくなり, T 構造へと結晶構造が変化してしまう. そのため,

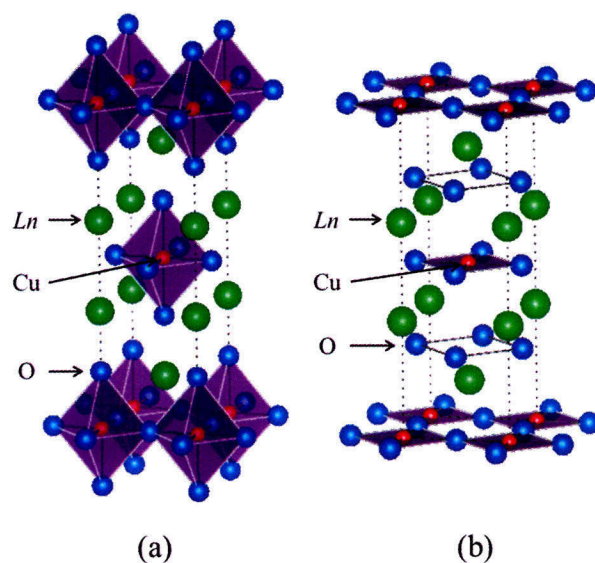


図1. Ln_2CuO_4 (Ln : ランタノイド)の結晶構造. (a) K_2NiF_4 構造(通称 T 構造), (b) Nd_2CuO_4 (通称 T' 構造). Ln_2O_2 層は T 構造では岩塩構造, T' 構造では螢石構造である.

合成例は非常に少なく、超伝導化には誰も成功していない。

そこで、本研究では、T'構造銅酸化物におけるノンドープ型超伝導の真偽を確かめるとともに、T'構造を有するホールドープ型銅酸化物超伝導体を創製することを目的とした。対象とした物質は、最もイオン半径が大きく、過剰酸素の除去が容易な $Ln = La$ を含む $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_4$ と $T'-La_{1.8-x}Eu_{0.2}M_xCuO_4$ ($M = Ca, Sr$) の 2 つである。前者は、 La よりもイオン半径の小さな Ca を置換し、ホールドーピングだけでなく T'構造の安定化を図っている。また、後者は、 La の一部をよりイオン半径の小さなランタノイドである Eu に置換することで T'構造の安定化を図っている。ここで、 Ca よりイオン半径の大きな Sr の置換も試みたのは、格子定数の変化が超伝導転移温度 T_c に与える変化を調べるためである。

第2章 実験方法

本研究では、T'構造が低温で安定化することに着目して試料作製を行った。まず、ホールをドープした T 構造の Ln_2CuO_4 を通常の固相反応法で合成しておき、これを低温で T'構造へ変化させることを考えた。T 構造と T'構造では陽イオンの骨組みは同じで、酸素の位置が異なる。そこで、重い陽イオンが動かない低温で、一旦、酸素をある程度取り除いた後、再導入した。軽い酸素イオンは低温でも動くことができるため、再配列し、T'構造へ変化すると考えたためである。また、T'構造 Ln_2CuO_4 には過剰酸素が存在して超伝導を破壊するため、還元処理による過剰酸素の除去が必要となる。以上の方針の下で、ホールドープ型 T'構造 $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ (M : アルカリ土類元素) の合成と超伝導化を以下に示す 4 段階の方法で試みた。はじめに、固相反応法により T 構造の $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ を合成した。次に、この T 構造の $Ln_{2-x}M_xCuO_4$ と還元剤 CaH_2 を Ar 雰囲気グローブボックス内でモル比 1:2 で混合し、ペレット状に成型した後、パイレックス管に真空封入した。これを 175-275°C で 24 時間加熱した。炉冷後、 NH_4Cl /無水エタノールを用いて副生成物の CaO と未反応の CaH_2 を除去し、T 構造から酸素を一部除去した $Nd_4Cu_2O_7$ 構造(通称 N 構造)の $Ln_{2-x}M_xCuO_{3.5+\delta}$ を合成した。その後、200-800°C、12 時間、酸素気流中、および高酸素圧中(1000 atm)で酸素を導入することにより T'構造の $Ln_{2-x}M_xCuO_{4+\delta}$ へ変化させた。最後に、超伝導を阻害する過剰酸素を 500-700°C、24 時間、真空中での還元処理によって除去した。

第3章 実験結果と考察

① $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_4$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) の合成と超伝導化

はじめに、 $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_{4+\delta}$ の合成条件を探索した。まず、固相反応法により合成した $T-La_{2-x}Ca_xCuO_4$ と還元剤 CaH_2 を 175-275°C で反応させ、 $N-La_{2-x}Ca_xCuO_{3.5+\delta}$ を合成した。次に、 $N-La_{2-x}Ca_xCuO_{3.5+\delta}$ から単相の $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_{4+\delta}$ を得るため、酸素気流中における適切な熱処理温度を調べた。その結果、N 構造を 275°C で合成した場合のみ、450°C 以下の温度で酸素気流中の熱処理を施すことによって単相の T'構造の試料を合成することができた。しかし、450°C 以上の温度で熱処理をすると、T 構造に変化してしまった。得られた $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_{4+\delta}$ の酸素量をヨウ素滴定により調べた結果、 $x = 0, 0.05$ では、400°C で熱処理した試料の酸素量がほぼ 4 であることが分かった。しかし、 $x = 0.10$ では、酸素気流中の焼成では酸素量を 4 以上にすることができなかつたために、高酸素圧中アニール(1000 atm, 400°C, 12 時間)を施し、酸素量をほぼ 4 にした。以上の合成過程を経ることで、ノンドープ型 $T'-La_2CuO_4$ 、およびホールドープ型 $T'-La_{2-x}Ca_xCuO_4$ ($x = 0.05, 0.10$) を合成することに成功した。最後に、これらの試料に還元処理を施すことによって過剰酸素の除去を試みたが、超伝導化には至らなかった。T'構造を保持できる上

限の温度 450°C における還元処理では過剰酸素を完全に除去できなかったためと推察される。

②T'-La_{1.8-x}Eu_{0.2}M_xCuO₄ (M = Ca, Sr ; x = 0, 0.05, 0.10)の合成と超伝導化

T'構造を保持できる温度を上げるために、La の一部をイオン半径の小さい Eu で置換した。T'-La_{2-x}Ca_xCuO_{4+δ}の合成において確立した合成条件を参考にして、T'-La_{1.8-x}Eu_{0.2}M_xCuO_{4+δ} (M = Ca, Sr)を合成することができた。その後、還元処理を施した結果、500-700°C の比較的高温でも T'構造を保持したまま還元処理による過剰酸素の除去が可能となった。T'-La_{2-x}Ca_xCuO₄ の場合よりも T'構造の安定性が向上したと言える。超伝導転移の有無を磁化率測定から調べた結果、 $T_c = 20$ K を有するノンドープ型超伝導体 La_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄ の合成に成功したことが分かった。これまでに報告されたノンドープ型超伝導体の試料合成法とは異なり、非常に簡便な合成法を用いて、ノンドープ型超伝導の再現性が実証された。さらに、T'構造を有する初のホールドーピング型超伝導体 La_{1.8-x}Eu_{0.2}M_xCuO₄ (M = Ca, Sr ; x = 0.05, 0.10)の合成にも成功した。M = Ca の T_c は、x = 0.05 で 13 K, x = 0.10 で 6 K, また、M = Sr の T_c は、x = 0.05 で 16 K, x = 0.10 で 9 K となり、ホール量 x の増加とともに T_c は低下することが分かった(図 2)。また、Ca よりもイオン半径の大きな Sr を置換した方が T_c が高いことも分かった。これは、a 軸長の伸長によって過剰酸素が除去されやすくなったためと考えられる。さらに、x の増加とともに T'構造保持温度の上限が低下することが分かった。これは、ホールドーピングにより CuO₂ 面が縮小し、T'構造特有の大きなブロック層と小さな CuO₂ 面のサイズミスマッチが増幅されたためだと理解される。したがって、x の増加とともに CuO₂ 面にホールがドーピングされていることが裏付けられた。

ここで、この T'構造銅酸化物におけるホールドーピング型超伝導の発現について、2つのモデルを用いて考察した。ひとつは、Cu3d_{x²-y²}バンドに入る電子の強い電子相関を考慮した強相関モデルであり、もうひとつは、Cu3d_{x²-y²}バンドと O2pバンドは強く混成するために、Cu3d_{x²-y²}バンドに入る電子の電子相関が弱められた弱相関モデルである。まず、前者のモデルを説明する。T'構造における Cu-O 間の距離は T 構造における Cu-O 間の距離よりも長い。また、T'構造では Cu の直上(下)に酸素が存在しない。このことから、Cu²⁺イオンから負電荷の酸素イオンが遠ざかっていることを考慮すると、Cu サイトに電子が来やすくなっている。つまり、T 構造に比べて Cu3d_{x²-y²}バンドのエネルギー準位が低くなる。そのため、Cu3d_{x²-y²}バンドと O2pバンドが一部重なり、キャリアドーピングがなされなくても、Cu3d_{x²-y²}バンドには電子が、O2pバンドにはホールが実質的にドーピングされていると見なすことができる。これによって、ノンドープ型超伝導が発現すると考えられる。次に、後者のモデルの場合は、Cu3d_{x²-y²}バンドは分裂せずに O2pバンドと一体のバンドを形成し、このバンドをフェルミ準位が横切するために金属となりノンドープ型超伝導が発現す

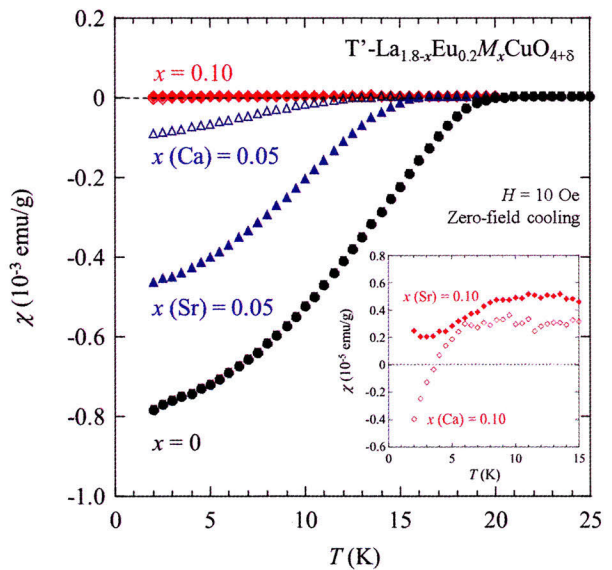


図 2. T'-La_{1.8-x}Eu_{0.2}M_xCuO₄ (M = Ca, Sr ; x = 0, 0.05, 0.10)の還元処理後の磁化率χの温度依存性。挿入図は x = 0.10 の磁化率χの温度依存性の拡大図。

るとも考えられる。現在、どちらのモデルが正しいかは不明ではあるが、強相関モデルでも弱相関モデルでも、従来の電子ドーピングによる超伝導は、フェルミ準位が高エネルギー側にシフトしたものと理解できる。強相関モデルにおいて、ホールがドーピングされるとフェルミ準位が下がり、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ バンドの電子が減るとともに $\text{O}2p$ バンドのホールが増加する。どちらのバンドが超伝導に重要かは現時点では不明であるが、 T 構造での超伝導は $\text{O}2p$ バンドへのホールドーピングによるものであることを考えると、 T' 構造の超伝導も同様に $\text{O}2p$ バンドのホールが超伝導を担っているとも考えることができる。また、弱相関モデルにおいても、ホールがドーピングされると、フェルミ準位が下がるだけである。したがって、いずれのモデルでも、 T' 構造銅酸化物におけるホールドープ型超伝導の発現を説明することは可能である。

次に、ホールドーピングによる T_c の低下について考察した。この原因として、本質的なものである場合と試料の質による場合が考えられる。まず、前者の場合、 T 構造におけるホールドープ型銅酸化物超伝導体で見られるようにホール濃度が多すぎるために T_c が低下したのかもしれない。また、後者の場合、ホールをドーピングした試料では、磁化率から見積もられる超伝導体積分率が小さいことを考慮すると、 CuO_2 面での酸素欠損、または Cu 直上(下)に入る過剰酸素の残留が T_c を低下させていると推測される。 $+2$ 価の陽イオンである Ca および Sr の置換により CuO_2 面の酸素を静電的に保持する力が弱くなったことや、ホールドーピングによる T' 構造の不安定化により還元温度をあまり上げることができなかったために、過剰酸素を完全には除去できなかったことが原因と考えられる。また、還元処理後の試料を酸素アニールすることで CuO_2 面の修復による T_c の向上を試みたが、逆に、過剰酸素が導入されて T_c は消失していった。したがって、還元処理の段階で CuO_2 面の酸素欠損なしに過剰酸素のみを選択的に除去しなければならないことが分かった。今後、より最適な還元条件を調べ、 T_c や超伝導体積分率の向上の可能性を探る必要がある。

第4章 総括

本研究では、ノンドープ型超伝導の再現性を実証するとともに、 T' 構造を有する初のホールドープ型銅酸化物超伝導体の創製に成功した。これらの成果を達成できた理由は、結晶化学に基づいた低温合成と緻密な熱処理による過剰酸素の除去にある。 T' 構造は低温安定相であるために低温合成が必須であるが、超伝導を阻害する過剰酸素を除去するには高温での還元処理が必要であり、如何に T' 構造を高温で保持するかが問題であった。この相反する要求を両立するために T' 構造銅酸化物を結晶化学的に再検討し、 La の一部をイオン半径の小さい Eu で置換した $\text{T}'\text{-La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) において、高温でも T' 構造を安定化させることができた。その結果、高温還元処理による適切な過剰酸素の除去によって超伝導化に成功したと言える。また、 T' 構造銅酸化物におけるホールドープ型超伝導の発現について考察した結果、 T 構造銅酸化物における超伝導と同様に $\text{O}2p$ バンドに入るホールが超伝導の発現に重要であるかもしれない。本研究の成果により、固相反応法のみを用いた T' 構造銅酸化物超伝導体の簡便な合成法が確立したため、今後、 T 構造銅酸化物と比較しながら T' 構造銅酸化物における超伝導発現機構の理解に向けた物性研究が進展するものと期待される。また、 T 構造を基本とした銅酸化物は単位胞当たりの CuO_2 面の枚数が増加すると T_c が大きく上昇するが、 T' 構造を基本とした銅酸化物ではそのような物質はこれまでなかった。しかし、本研究の合成法を用いれば、 T 構造を基本として複数枚の CuO_2 面を持つ銅酸化物を T' 構造を基本として複数枚の CuO_2 面を持つ銅酸化物に変換することが可能かもしれない。それが実現すれば、これまでの最高の $T_c = 164 \text{ K}$ を超える新超伝導体の創製が期待される。

論文審査結果の要旨

銅酸化物超伝導体の発見以来、 Nd_2CuO_4 構造（通称 T' 構造）の Ln_2CuO_4 (Ln : ランタノイド) は、電子ドーピングにより超伝導が発現すると信じられてきた。しかし、近年、電子ドーピングなしでも超伝導（ノンドープ型超伝導）が発現することが報告された。しかしながら、他のグループによる追試がないためにその真偽については未だ決着がついていない。さらには、ホールドーピングによる超伝導発現の有無についても大きな関心が寄せられている。しかし、ホールをドープした T' 構造の Ln_2CuO_4 は、通常の固相反応法で合成することが困難であるため、その合成例は非常に少なく、超伝導化には誰も成功していない。そこで、本研究では、 T' 構造銅酸化物におけるノンドープ型超伝導の真偽を確かめるとともに、 T' 構造を有するホールドープ型銅酸化物超伝導体を創製することを目指した。その結果、ノンドープ型超伝導の再現性を実証するとともに、 T' 構造を有する初のホールドープ型銅酸化物超伝導体の創製に成功した。本論文は、この研究成果についてまとめたものであり、全編 4 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的を述べている。また、目的を達成するために 2 種類の T' 構造銅酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) に着目した理由、および T' 構造が低温で安定化することに着目した低温合成による物質合成の方針についても述べている。

第 2 章は実験方法で、還元剤 CaH_2 を用いた低温合成法を中心に、試料の作製方法と評価方法を述べている。

第 3 章は実験結果と考察からなっている。まず、実験結果において、2 種類の T' 構造銅酸化物の合成と超伝導化の有無について述べている。はじめに、 T' - $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ において、ノンドープ型 T' - La_2CuO_4 、およびホールドープ型 T' - $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.05, 0.10$) を合成することに成功したが、超伝導化には至らなかった。この組成において、 T' 構造を保持できる上限の温度 450°C における還元処理では、 T' 構造に特有の超伝導を阻害する過剰酸素を完全に除去できなかったことが原因であると推察している。次に、 La の一部をイオン半径の小さい Eu で置換した $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) において、 T' 構造の試料の合成に成功した。そして、この試料では、 $500\text{--}700^\circ\text{C}$ の比較的高温でも T' 構造を保持したまま還元処理による過剰酸素の除去が可能となった。その結果、 $T_c = 20\text{ K}$ を有するノンドープ型超伝導体 $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ の合成に成功した。これまで報告されたノンドープ型超伝導体の試料合成法とは異なり、非常に簡便な合成法を用いて、ノンドープ型超伝導の再現性が実証された。さらに、 T' 構造を有する初のホールドープ型超伝導体 $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.05, 0.10$) の合成にも成功した。 $\text{M} = \text{Ca}$ の T_c は、 $x = 0.05$ で 13 K 、 $x = 0.10$ で 6 K 、また、 $\text{M} = \text{Sr}$ の T_c は、 $x = 0.05$ で 16 K 、 $x = 0.10$ で 9 K となり、ホール量 x の増加とともに T_c は低下することが分かった。考察においては、ホールドーピングによる T_c の低下の原因は、過剰ホール濃度という本質的なものである場合と、 CuO_2 面での酸素欠損、または Cu 直上（下）に入る過剰酸素の残留という試料の質による場合が考えられると述べている。

第 4 章は総括である。本研究の成果と意義をまとめるとともに、今後の課題・展望を述べている。

以上、本論文は、低温合成法を用いることで、 T' 構造銅酸化物におけるノンドープ型超伝導の再現性を実証するとともに、初の T' 構造を有するホールドープ型銅酸化物超伝導体を創製できることを示したものである。固相反応法のみを用いた T' 構造銅酸化物の簡便な合成法が確立したことにより、今後、 T' 構造銅酸化物における超伝導発現機構の理解に向けた物性研究が進展するものと期待され、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。